

202 KUO6

BH

# METHOD FOR THE REMOVAL OF NO<sub>x</sub> AND N<sub>2</sub>O FROM THE RESIDUAL GAS IN NITRIC ACID PRODUCTION

**Patent number:** WO0151182

**Publication date:** 2001-07-19

**Inventor:** SCHWEFER MEINHARD (DE); KOEGEL MARKUS (DE); MAURER RAINER (DE); TUREK THOMAS (DE)

**Applicant:** SCHWEFER MEINHARD (DE); KOEGEL MARKUS (DE); MAURER RAINER (DE); KRUPP UHDE GMBH (DE); TUREK THOMAS (DE)

**Classification:**

- **International:** B01D53/86; B01J29/06; C01B21/40

- **European:** B01D53/86F2C; B01J29/072

**Application number:** WO2001EP00157 20010109

**Priority number(s):** DE20001001541 20000114

**Also published as:**

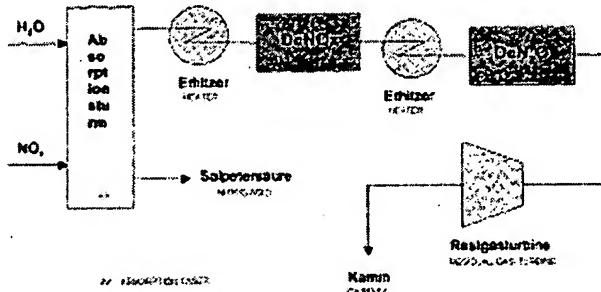
- US2003143142 (A1)
- DE10001541 (A1)
- CA2397265 (A1)

**Cited documents:**

- WO9934901
- WO9710042
- US4571329
- EP0564144
- XP000987028
- [more >>](#)

## Abstract of WO0151182

A method for the removal of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O from the residual gas in nitric acid production is disclosed. The method comprises passing the residual gases leaving the absorption tower, through a two-stage combination before introduction into the residual gas turbine. In the first stage the NO<sub>x</sub> content of the gas is reduced and in the second stage the N<sub>2</sub>O content is reduced. The NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O ratio, before entry into the second stage, is in the range from 0,001 to 0,5 and said gas is brought into contact with a catalyst in the second stage. Said catalyst comprises essentially one or several iron-loaded zeolites.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/51182 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 53/86. (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KRUPP UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00157

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Januar 2001 (09.01.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWEFER, Meinhard [DE/DE]; Prendorfstrasse 8, 44141 Dortmund (DE). MAURER, Rainer [DE/DE]; Martinstrasse 14, 58332 Schwelm (DE). TUREK, Thomas [DE/DE]; Mathystrasse 35, 76133 Karlsruhe (DE). KÖGEL, Markus [DE/DE]; Pappelweg 2, 67354 Römerberg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

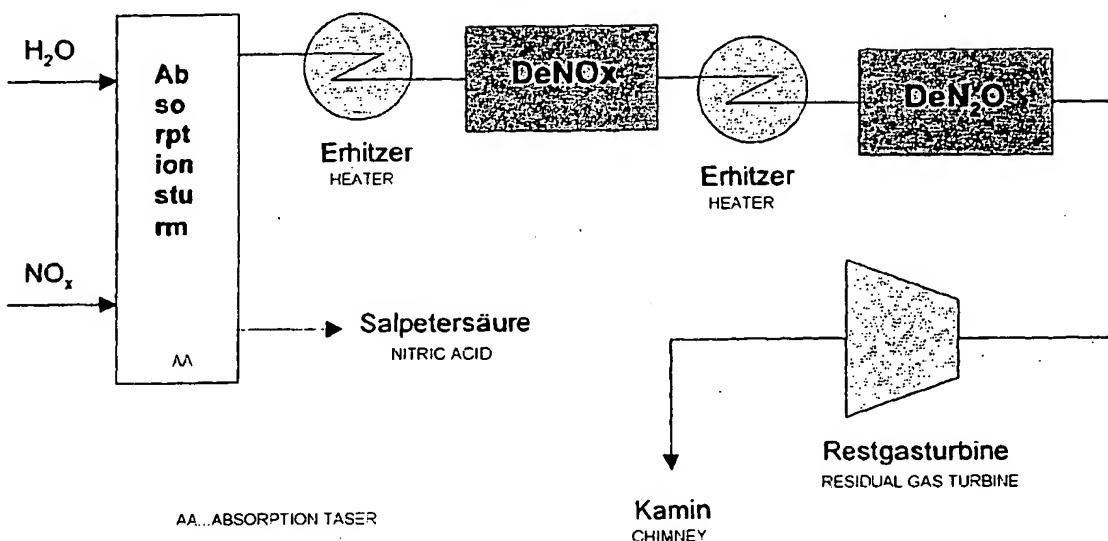
(30) Angaben zur Priorität: 100 01 541.7 14. Januar 2000 (14.01.2000) DE

(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Postfach 111326, 60048 Frankfurt am Main (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE REMOVAL OF NO<sub>x</sub> AND N<sub>2</sub>O FROM THE RESIDUAL GAS IN NITRIC ACID PRODUCTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESEITIGUNG VON NO<sub>x</sub> UND N<sub>2</sub>O AUS DEM RESTGAS DER SALPETERSÄURE-PRODUKTION



WO 01/51182 A1

(57) Abstract: A method for the removal of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O from the residual gas in nitric acid production is disclosed. The method comprises passing the residual gases leaving the absorption tower, through a two-stage combination before introduction into the residual gas turbine. In the first stage the NO<sub>x</sub> content of the gas is reduced and in the second stage the N<sub>2</sub>O content is reduced. The NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O ratio, before entry into the second stage, is in the range from 0.001 to 0.5 and said gas is brought into contact with a catalyst in the second stage. Said catalyst comprises essentially one or several iron-loaded zeolites.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Minderung der NO<sub>x</sub>- und N<sub>2</sub>O-Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion. Das Verfahren umfasst die Führung des den Absorptionsturm verlassenden Restgases vor Eintritt in die Restgasturbine durch eine Kombination zweier Stufen. Dabei wird in der ersten Stufe der NO<sub>x</sub>-Gehalt und in der zweiten Stufe der N<sub>2</sub>O-Gehalt des Gases reduziert, das NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe liegt im Bereich von 0,001 bis 0,5 und dieses Gas wird in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem Katalysator gebracht, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.



**(81) Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EL, ES, FI, GB, GD, GE, GL, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

*mit internationalem Recherchenbericht*

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

5

Verfahren zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O aus 10 dem Restgas der Salpetersäureproduktion.

Bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure HNO<sub>3</sub> durch die katalytische Verbrennung von Ammoniak resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> (zusammen bezeichnet als NO<sub>x</sub>) sowie Lachgas N<sub>2</sub>O beladenes Abgas. Während 15 NO und NO<sub>2</sub> seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt.

20

Nach Reduzierung der Lachgasemissionen der Adipinsäureindustrie stellt die Salpetersäureproduktion die größte Quelle industrieller Lachgasemissionen dar. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO<sub>x</sub>-Emissionen bei der 25 Salpetersäureproduktion zu reduzieren.

Zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> aus dem Abgas der Salpetersäureproduktion bestehen zahlreiche Verfahrensvarianten (hier bezeichnet als DeNO<sub>x</sub>-Stufe), wie chemische Wäsche, Adsorptionsverfahren oder katalytische Reduktionsverfahren. Eine Übersicht 30 ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, VCH Weinheim (1991) (D1) gegeben. Hervorzuheben ist dabei die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, welche je nach Katalysator bei Temperaturen

von ca. 150°C bis ca. 450°C ablaufen kann und einen NOx-Abbau von mehr als 90% ermöglicht. Sie ist die meist genutzte Variante der NOx-Minderung bei der Salpetersäureproduktion, führt aber, wie auch die übrigen Varianten, nicht zu einer Minderung des N<sub>2</sub>O-Gehaltes.

5

Hierzu ist nach heutigem Stand der Technik eine gesonderte, zweite Katalysatorstufe notwendig, die in geeigneter Weise mit der DeNOx-Stufe kombiniert wird.

10 Diese Überlegung ist beispielsweise Grundlage eines in US-A-5,200,162 beschriebenen Verfahrens, welche die Zersetzung von N<sub>2</sub>O in einem ebenfalls NOx enthaltenden Abgas nachgeschaltet einer DeNOx-Stufe beansprucht. Dabei wird zumindest ein Teilstrom des Abgases, welches die N<sub>2</sub>O-Zersetzungsstufe verläßt, abgekühlt und in diese zurückgeführt, um eine Überhitzung dieser Stufe aufgrund der Exothermie der N<sub>2</sub>O-Zersetzung zu vermeiden. Die Erfindung bezieht sich auf Abgase mit einem N<sub>2</sub>O-15 Gehalt bis zu 35Vol%, also beispielsweise auf Abgase der Adipinsäureherstellung.

20 Ein von Shell präsentiertes Verfahren beschreibt die integrierte Beseitigung von NOx und N<sub>2</sub>O im Restgas der Salpetersäureproduktion (Clark, D.M.; Maaskant, O.L.; Crocker, M., The Shell DeNOx System: A novel and cost effective NOx removal technology as applied in nitric acid manufacture and associated processes, presented at 25 Nitrogen '97, in Geneva, 9-11<sup>th</sup> February 1997, (D2)).

Das Shell Reaktor System basiert auf einem sogenannten Lateral-Flow-Reaktor-Prinzip, wobei die DeNOx –Stufe schon bei relativ geringen Temperaturen (ab 120°C) arbeitet. 25 Zur Entfernung von N<sub>2</sub>O wird ein amorpher Metalloxidkatalysator verwendet.

Bei einer Anordnung entsprechender Katalysatoren im Restgas, welches den Absorptionsturm mit einer Temperatur von 20-30°C verläßt, ist das Fenster möglicher Arbeitstemperaturen durch die Betriebstemperatur der Restgasturbine vorgegeben.

Die Restgasturbine nämlich sollte aus technischer und wirtschaftlicher Sicht des Gesamtprozesses am vorteilhaftesten bei Eintrittstemperaturen <550°C und möglichst hohen  $\Delta T$  und  $\Delta p$  betrieben werden.

- 5 Dies ist insbesondere für die Beseitigung von N<sub>2</sub>O von Bedeutung, da hierfür nach dem heutigen Stand der Technik deutlich höhere Temperaturen als bei der katalytischen Reduktion von NOx notwendig sind. Die Wirtschaftlichkeit dieser Option ist daher an eine ausreichende Katalysatoraktivität geknüpft.
- 10 Eine Übersicht über die zahlreichen Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zur Zersetzung und Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde wird in Kapteijn F.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64, (D3) gegeben.
- 15 Als besonders geeignet zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O erscheinen u.a. metallausgetauschte Zeolith-Katalysatoren (US-A-5,171,533).

Die hier verwendeten Zeolithe werden durch Ionenaustausch in einer wässrigen, Metallsalze enthaltenden Lösung hergestellt. Zum Ionenaustausch werden Metalle aus der Gruppe: Kupfer, Kobalt, Rhodium, Iridium, Ruthenium oder Palladium verwendet. Die Kupfer-Zeolithe sind sehr empfindlich gegenüber Wasserdampf und büßen unter solchen Bedingungen schnell ihre Aktivität ein (M.; Sandoval, V.H.; Schwieger, W.; Tissler, A.; Turek, T., Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) 878-882, (D5)), während die anderen hier aufgeführten Metalle relativ kostenintensiv sind.

- 25 Mit einem Eisen-dotierten Zeolith vom Typ Fe-ZSM5 wurde unter entsprechenden Bedingungen, wie in Tabelle 1 in US-A-5,171,533 beschrieben, in Abwesenheit von NOx, H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> bei 450 °C nur ein 20%iger Abbau von N<sub>2</sub>O erreicht.
- 30 Im Falle von Fe-ZSM-5 wird dessen Aktivität zum Abbau von N<sub>2</sub>O in Gegenwart entsprechender Mengen NO jedoch deutlich erhöht, was auf eine Reaktion unter Bildung von NO<sub>2</sub> gemäß NO + N<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  N<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> zurückgeführt wird, welche von Fe-

ZSM-5 katalysiert wird (Kapteijn F.; Marban, G.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Journal of Catalysis 167 (1997) 256-265, (D6); Kapteijn F.; Mul, G.; Marban, G.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996) 641-650, (D7)).

5

Bei Abwesenheit von NOx wurde für Cu oder Co-ausgetauschte Zeolithe eine höhere Aktivität festgestellt als bei den entsprechenden Fe-Zeolithen.

In den im Stand der Technik präsentierten Darstellungen (D6, D7) zum Abbau von N<sub>2</sub>O

10 10 in Gegenwart eines Fe-ZSM-5-Katalysators bei 400°C werden üblicherweise äquimolare Mengen NO und N<sub>2</sub>O verwendet. Gemäß D6 und D7 nimmt der Effekt von NOx auf den N<sub>2</sub>O-Abbau mit sinkendem NO/N<sub>2</sub>O-Verhältnis beständig ab, so daß bei einem NO/N<sub>2</sub>O-Verhältnis unter 0,5 der N<sub>2</sub>O-Abbau nicht mehr zufriedenstellend ist.

15 Die besten Ergebnisse werden bei einem Molverhältnis NO/N<sub>2</sub>O von 1 oder größer 1 beobachtet.

Bei Einsatz eines solchen Katalysators zur N<sub>2</sub>O-Reduktion im Abgas der Salpetersäureproduktion könnte entsprechend den Autoren das gebildete NO<sub>2</sub> in den

20 20 Prozeß zur Gewinnung von HNO<sub>3</sub> zurückgeführt werden. Die NOx- und N<sub>2</sub>O-Konzentrationen im Abgas liegen hierbei je nach Verfahrensvariante bei ca. 1000 ppm.

Eisenhaltige Zeolithe basierend auf Ferrierit zur Reduktion von N<sub>2</sub>O-haltigen Gasen sind Gegenstand von WO 99/34901. Die hier eingesetzten Katalysatoren enthalten 80-90%

25 25 Ferrierit sowie weitere bindende Anteile. Der Wasseranteil der zu reduzierenden Gase liegt im Bereich von 0,5 bis 5%. Bei einem Vergleich verschiedener Zeolith-Typen wurden mit Zeolithen vom FER (Ferrierit)-Typ beim Abbau von N<sub>2</sub>O bei Temperaturen von 375 bis 400°C die besten Ergebnisse erzielt (97% N<sub>2</sub>O-Abbau bei 375°C und NO/N<sub>2</sub>O = 1). Ein wesentlich geringerer Abbau wurde bei Verwendung von Zeolithen vom Pentasil (MFI)- oder Mordenit (MOR)-Typ beobachtet. Bei eisenhaltigen MFI-Zeolithen konnte unter obigen Bedingungen sogar nur ein maximaler N<sub>2</sub>O-Abbau von 62 % erreicht werden.

Im Hinblick auf den bekannten Stand der Technik ergibt sich somit die Aufgabe, insbesondere für die  $\text{HNO}_3$ -Produktion ein wirtschaftliches Verfahren zur Verfügung zu stellen, daß neben einem hohen  $\text{NO}_x$ -Abbau auch einen zufriedenstellenden  $\text{N}_2\text{O}$ -  
5 Abbau ermöglicht.

Insbesondere sollen auch bei einem unterstöchiometrischen  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis, insbesondere bei einem Verhältnis  $< 0,5$ , vorzugsweise  $< 0,1$ , wie diese nach Reduzierung des  $\text{NO}_x$ -Gehaltes resultieren, gute Ergebnisse für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau erzielt  
10 werden.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe und betrifft ein Verfahren zur Minderung der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion, wobei das den Absorptionsturm verlassende Restgas vor Eintritt in die Restgasturbine durch  
15 eine Kombination zweier Stufen geführt wird, in der ersten Stufe der  $\text{NO}_x$ -Gehalt (De $\text{NO}_x$ -Stufe) und in der zweiten Stufe der  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt (De $\text{N}_2\text{O}$ -Stufe) des Gases reduziert wird, das  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe im Bereich von 0,001 bis 0,5, vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,2, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,1 und dieses Gas in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem  
20 Katalysator gebracht wird, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladenen Zeolithe enthält.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise  $> 50$  Gew%, insbesondere  $> 70$  Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe.  
25 So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI- oder MOR-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten.

30 Die für die De $\text{N}_2\text{O}$ -Stufe eingesetzten Katalytoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise

geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B. NH<sub>4</sub>-ZSM-5) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B. FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600 °C kalziniert. Nach dem Kalzinieren werden die Fe-Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen Fe-Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilicate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Insbesondere eignen sich hier Zeolithe vom Typ MFI, BETA, FER, MOR und/oder MEL. Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder MOR (Mordenit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden DeN<sub>2</sub>O-Katalysatoren in Kombination mit einer vorgesetzten DeNOx-Stufe so zwischen dem Absorptionsturm und der Restgasturbine angeordnet, daß das den Absorptionsturm verlassende Restgas zunächst bei Temperaturen von < 400 °C, insbesondere < 350 °C, in einen Reaktor (erste Stufe) geleitet wird, in dem der NOx-Gehalt des Gases bis auf < 100 ppm reduziert wird (vgl. Abbildung 2). Der Betriebsdruck dieser ersten Stufe liegt vorzugsweise bei 1 bis 15 bar, insbesondere bei 4 bis 12 bar.

30

Die vorgesetzte DeNOx-Stufe entspricht einem üblicherweise in Salpetersäureanlagen entsprechend dem Stand der Technik eingesetztem Verfahren zur Minderung

der NOx-Emissionen. Der NOx-Gehalt des Restgases muß aber noch hoch genug sein, damit die cokatalytischen Effekte von NO oder NO<sub>2</sub> in der nachgeschalteten DeN<sub>2</sub>O-Stufe wirksam werden können.

- 5 Bei Betrieb der DeN<sub>2</sub>O-Stufe ohne vorgeschaltete DeNOx, d.h. bei einem Eingangsstrom mit in etwa äquimolaren Mengen an NO und N<sub>2</sub>O, ist eine Rückführung des gemäß  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$  gebildeten NO<sub>2</sub> in den HNO<sub>3</sub>-Prozeß aufgrund der relativ geringen NO<sub>2</sub>-Konzentration von <2000 ppm unwirtschaftlich.
- 10 Der N<sub>2</sub>O-Gehalt des Gases bleibt in der DeNOx-Stufe im wesentlichen unverändert. So weist das Gas nach Verlassen der ersten Stufe üblicherweise einen NOx-Gehalt von 1 bis 200 ppm, vorzugsweise 1 bis 100 ppm, insbesondere 1 bis 50 ppm, und einen N<sub>2</sub>O-Anteil von 200 bis 2000 ppm, vorzugsweise 500 bis 1500 ppm auf. Nach Verlassen der DeNOx-Stufe resultiert ein NOx/N<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0,001 bis 0,5, vorzugsweise 0,001 bis 0,2, insbesondere 0,01 bis 0,1. Der Wassergehalt des Gases liegt sowohl nach Verlassen der DeNOx-Stufe, als auch der DeN<sub>2</sub>O-Stufe üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 1%, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,8%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 0,5%.
- 15 Das so konditionierte Restgas wird nun in die nachgeschaltete DeN<sub>2</sub>O-Stufe geleitet, wo unter Ausnutzung eines cokatalytischen Effektes von NOx in Gegenwart des entsprechenden Zeolith-Katalysators ein Abbau des N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bewirkt wird.

Es wurde überraschender Weise gefunden, daß in Gegenwart der gemäß der Erfindung verwendeten eisenhaltigen Zeolith-Katalysatoren der N<sub>2</sub>O-Abbau auch in Anwesenheit geringer Mengen an NO<sub>x</sub>, d.h. bei einem molaren NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis < 0,5 drastisch erhöht wird (vgl. Abbildung 1). Ein Effekt, der sich mit zunehmender Temperatur deutlich verstärkt. So ist gemäß der vorliegenden Erfindung beispielsweise bei 450°C ein molares NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0,01 noch ausreichend, um in Gegenwart eines Fe-ZSM-5-Katalysators, die N<sub>2</sub>O-Konzentration von 72% auf 33% abzusenken. Dies ist umso erstaunlicher, als im Stand der Technik der beschleunigte N<sub>2</sub>O-Abbau auf die bereits erwähnte stöchiometrische Umsetzung von N<sub>2</sub>O mit NO zurückgeführt wird. NO<sub>x</sub>

scheint bei hinreichender Temperatur und kleinem  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis die Rolle eines homogenen Cokatalysators zu übernehmen, welcher den  $\text{N}_2\text{O}$  Abbau gemäß  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$  beschleunigt. Bei einem  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis in den vorstehend genannten Grenzen ist ein maximaler Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  in der nachgeschalteten  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Stufe möglich. Sobald das Verhältnis unter 0,001 abfällt, sinkt auch der  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau auf nicht mehr zufriedenstellende Werte ab (vergleiche Beispiel 5). Nach Verlassen der  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Stufe liegt der Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 0 bis 200 ppm, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 ppm, insbesondere im Bereich von 0 bis 50 ppm.

10

Dabei wird die Betriebstemperatur der  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Stufe insbesondere bestimmt durch den gewünschten Abbaugrad an  $\text{N}_2\text{O}$  und die im Restgas enthaltene Menge an  $\text{NO}_x$ , ist aber auch, wie dem Fachmann bekannt ist und wie nahezu alle Prozesse der katalytischen Abgasreinigung, in weitem Umfang abhängig von der Katalysatorbelastung, d.h. von dem auf die Katalysatormenge bezogenen Durchsatz an Abgas. Vorzugsweise liegt die Betriebstemperatur der zweiten Stufe im Bereich von 300 bis 550 °C, insbesondere im Bereich von 350 bis 500 °C, bei einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar, insbesondere 4 bis 12 bar. Mit steigendem Druck verstärkt sich die cokatalytische Wirkung von  $\text{NO}_x$  auf die  $\text{N}_2\text{O}$  Zersetzung, so dass durch Druckerhöhung eine weitere Absenkung der Betriebstemperatur ermöglicht wird.

20

Des Weiteren ist der Gehalt an Sauerstoff und  $\text{H}_2\text{O}$ , der je nach Betriebsweise und Verfahrensvariante der Salpetersäureproduktion in gewissen Grenzen schwanken kann und eine inhibierende Wirkung auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz ausübt, bei Ermittlung bzw. 25 Festlegung der Betriebstemperatur zu berücksichtigen. Der  $\text{O}_2$ -Gehalt liegt im Bereich von 1 bis 5 Vol.% insbesondere im Bereich von 1,5 bis 4 Vol.%.

25

Mit den gemäß der Erfindung verwendeten eisenhaltigen Zeolith-Katalysatoren lässt sich damit bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C, vorzugsweise 350 bis 500 °C ein Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  von > 90%, insbesondere > 95% erzielen. Mit steigender Temperatur ist es möglich, auch bei einem  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0,01 noch einen zufriedenstellenden  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau zu erreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es durch Kombination einer DeNOx-Stufe und einer DeN<sub>2</sub>O-Stufe den NO<sub>x</sub>- und N<sub>2</sub>O-Gehalt des Restgases bei der Salpetersäureherstellung bis auf minimale Werte zu reduzieren. Durch Anordnung der 5 DeNOx-Stufe vor der DeN<sub>2</sub>O-Stufe und zwischen Absorptionsturm und Restgasturbine ist das erfindungsgemäße Verfahren auf Grund des monoton ansteigenden Temperaturprofils außerdem sehr wirtschaftlich.

Ferner ist die Prozeßführung bei einer Anordnung beider Stufen vor der 10 Dekompressionsturbine besonders vorteilhaft, da beide Stufen unter Druck (je nach HNO<sub>3</sub>-Verfahrensvariante zwischen 4 und 11 bar) betrieben werden können, was eine Reduzierung des effektiv notwendigen Reaktor- bzw. Katalysatorvolumens bedingt.

Durch Betrieb der DeNOx-Stufe bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ist 15 darüberhinaus auch beim Anfahren der Anlage, bei dem nur wenig Prozeßwärme zur Verfügung steht, eine hinreichende Minderung des NO<sub>x</sub>-Gehaltes gewährleistet.

Ein weiterer Vorteil der Anordnung beider Stufen zwischen Absorptionsturm und Restgasturbine in einem monoton steigenden Temperaturprofil liegt darin, daß das die 20 erfindungsgemäße Kombination verlassende Restgas ohne vorherige Abkühlung und ohne weitere Maßnahmen zur Abgasreinigung direkt der Restgasturbine zur optimalen Rückgewinnung der Kompressions- und Wärmeenergie zugeführt werden kann.

Beispiele:

DeNOx-Stufe:

Vorgeschaltet dem DeN<sub>2</sub>O-Katalysator kam als DeNOx-Katalysator ein klassischer 5 SCR-Katalysator auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Basis (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Band 4, Seiten 1633-1668) wie beschrieben unter Verwendung von NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel zum Einsatz. Dieser wurde betrieben bei einer Temperatur von 350°C. In Abhängigkeit von der zugeführten 10 Menge an NH<sub>3</sub> wurden am Ausgang der DeNOx-Stufe verschiedene Gehalte an NO<sub>x</sub> und damit NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnisse eingestellt.

DeN<sub>2</sub>O-Stufe:

Die Herstellung eines eisenhaltigen MFI-Katalysators erfolgte durch Festkörper-Ionentausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form 15 (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek, Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823 K kalziniert, gewaschen und 20 über Nacht bei 383 K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern (2x2mm).

Die Versuche wurden in einer stationär betriebenen Durchflußapparatur mit online Analytik bei einer Raumgeschwindigkeit von jeweils 10.000 h<sup>-1</sup> durchgeführt.

25 Die Zusammensetzung des Feed betrug: 1000 ppm NO<sub>x</sub>  
1000 ppm N<sub>2</sub>O  
0,5% vol H<sub>2</sub>O  
2,5% vol O<sub>2</sub>  
Rest N<sub>2</sub>

Durch Variation der zugesetzten Menge an NH<sub>3</sub> konnten folgende Restkonzentrationen an NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O erhalten werden:

Beispiel	zugesetzte Menge NH <sub>3</sub>	Resultierende NO <sub>x</sub> -Konzentration (nach DeNOx-Stufe bei 350°C)	Resultierendes NO <sub>x</sub> /N <sub>2</sub> O-Verhältnis (nach DeNOx-Stufe)	Resultierende N <sub>2</sub> O-Konzentration (nach DeN <sub>2</sub> O-Stufe bei 475°C)
1	500 ppm	500 ppm	0,5	40 ppm
2	800 ppm	200 ppm	0,2	54 ppm
3	950 ppm	50 ppm	0,05	81 ppm
4	990 ppm	10 ppm	0,01	99 ppm
5	1000 ppm	<1 ppm	<0,001	462 ppm

5

Wie den oben angeführten Beispielen zu entnehmen ist, ist ein hoher N<sub>2</sub>O-Abbau bis zu einem NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0,001, insbesondere 0,01 möglich. Sinkt das Verhältnis unter diesen Grenzwert ab, so ist ein hinreichender Abbau nicht mehr gewährleistet, auf Grund der nicht mehr ausreichenden cokatalytischen Funktion von NO<sub>x</sub>.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Minderung der NO<sub>x</sub>- und N<sub>2</sub>O-Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion, wobei das den Absorptionsturm verlassende Restgas vor Eintritt in die Restgasturbine durch eine Kombination zweier Stufen geführt wird und in der ersten Stufe der NO<sub>x</sub>-Gehalt und in der zweiten Stufe der N<sub>2</sub>O-Gehalt des Gases reduziert wird, das NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe im Bereich von 0,001 bis 0,5 liegt und dieses Gas in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem Katalysator gebracht wird, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die mit Eisen beladenen Zeolith vom Typ MFI sind.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der ersten Stufe <400 °C ist, vorzugsweise <350 °C.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der zweiten Stufe im Bereich von 300 und 550 °C, vorzugsweise im Bereich von 350 und 500°C, liegt.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beide Stufen bei einem Druck im Bereich von 4 bis 12 bar betrieben werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe nach dem SCR-Verfahren betrieben wird.

5

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Gases nach Verlassen des Absorptionsturms und vor Eintritt in die erste oder zweite Stufe im Bereich von 0,05 bis 1 Vol%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 0,8 Vol%, liegt.

10

10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach Verlassen der ersten Stufe einen NO<sub>x</sub>-Gehalt im Bereich von 1 bis 200 ppm und einen N<sub>2</sub>O-Gehalt im Bereich von 200 bis 2000 ppm, und nach Verlassen der zweiten Stufe einen NO<sub>x</sub>-Gehalt von 1 bis 200 ppm und einen N<sub>2</sub>O-Gehalt im Bereich von 0 bis 200 ppm aufweist.

15

11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein N<sub>2</sub>O-Abbau von > 90 %, insbesondere > 95% erreicht wird.

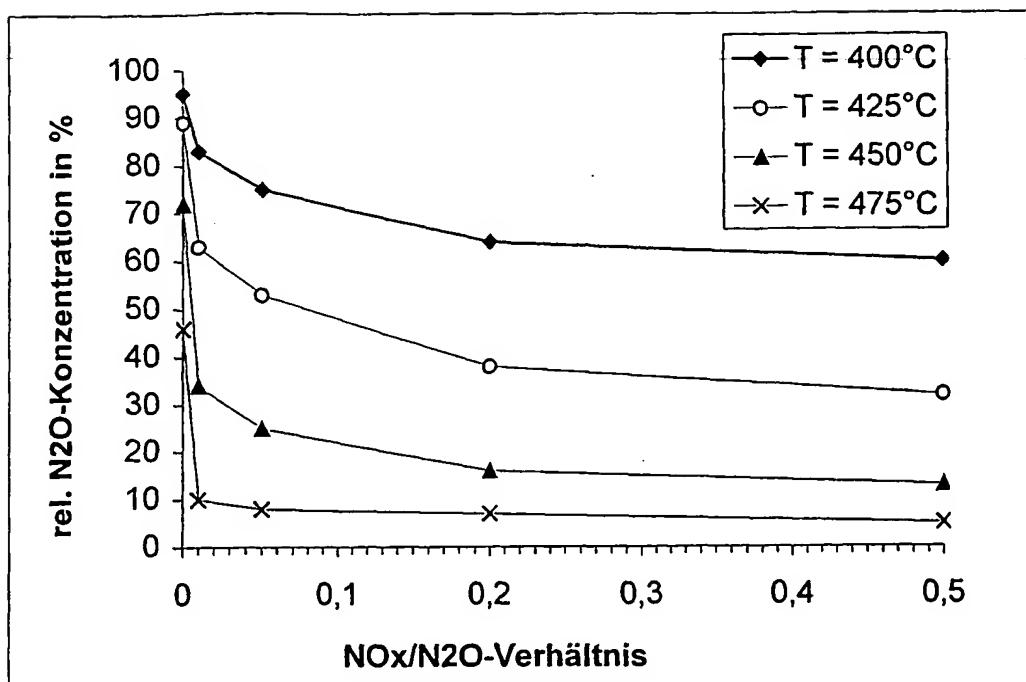


Abbildung 1

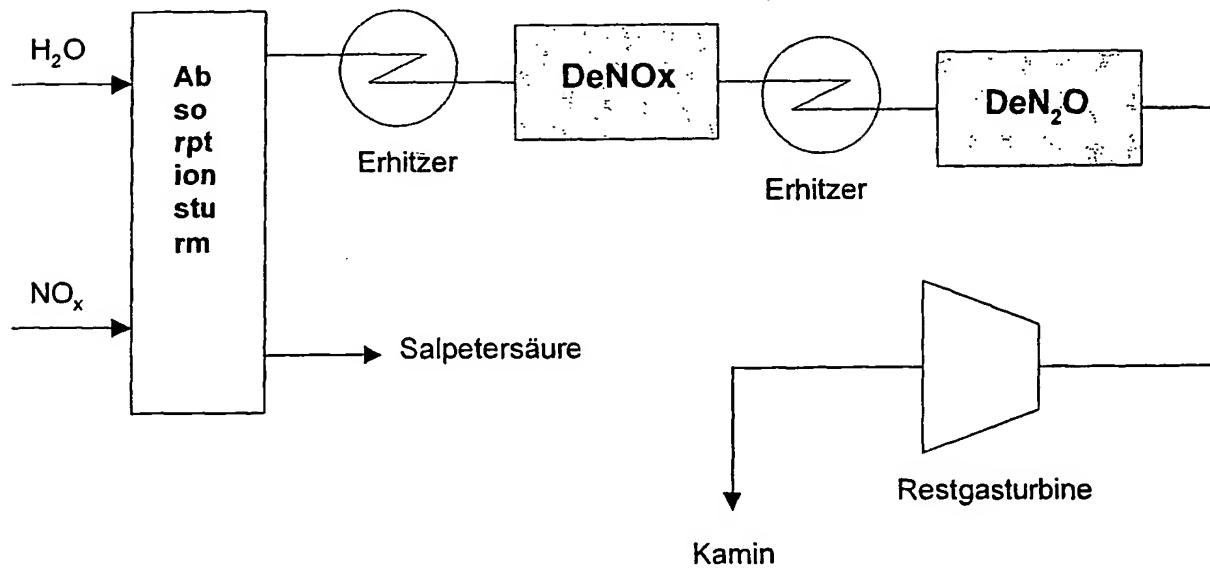


Abbildung 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/00157A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01D53/86 B 29/06 C01B21/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01D B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 34901 A (HAMON CHRISTIAN ;IRMA (FR); MALEFANT KARINE (FR); GRANDE PAROISSE) 15 July 1999 (1999-07-15) cited in the application page 1, line 26 -page 3, line 11 page 5, line 15 -page 6, line 15 page 9 -page 11; claims 4,5 ----	1,2,6, 8-11
X	WO 97 10042 A (BASF AG ;FETZER THOMAS (DE); WAGNER ECKHART (DE); ROETH EMIL (DE);) 20 March 1997 (1997-03-20) page 4, line 7 -page 7, line 11 page 8, line 16 -page 9, line 4 page 14, line 9-14 ----	1-8 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2001

Date of mailing of the international search report

02/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maremonti, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
Application No  
PCT/EP 01/00157

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18 February 1986 (1986-02-18) column 2, line 5-12 column 3, line 31-48 column 4, line 23 -column 6, line 38 claims 1,7; tables 1,3 ---	1,2,6, 10,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "HETEROGENEOUS CATALYTIC DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE" APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, AMSTERDAM, NL, vol. 9, 1996, pages 25-64, XP000987028 cited in the application page 25 -page 27 page 38 -page 39 page 55 -page 58; figure 14; table 3 ---	1-4,6,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 167, 1997, pages 256-265, XP000979359 ISSN: 0021-9517 cited in the application the whole document ---	1-4,6
A	EP 0 564 144 A (UOP INC) 6 October 1993 (1993-10-06) cited in the application column 3, line 53 -column 4, line 17 column 4, line 56 -column 6, line 2 column 9, line 23 -column 10, line 26; claim 3; figure 1 ----	1,2,8-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 01/00157

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9934901	A 15-07-1999	FR 2773144	A	02-07-1999
		AU 1764299	A	26-07-1999
		BR 9814593	A	17-10-2000
		CN 1283132	T	07-02-2001
WO 9710042	A 20-03-1997	DE 19533715	A	13-03-1997
		CN 1200681	A	02-12-1998
		DE 59603806	D	05-01-2000
		EP 0859659	A	26-08-1998
		JP 11512021	T	19-10-1999
		PL 325600	A	03-08-1998
		US 6056928	A	02-05-2000
US 4571329	A 18-02-1986	NONE		
EP 0564144	A 06-10-1993	US 5200162	A	06-04-1993
		CA 2092265	A	02-10-1993

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 01/00157

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 B01D53/86 01J29/06 C01B21/40

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 34901 A (HAMON CHRISTIAN ;IRMA (FR); MALEFANT KARINE (FR); GRANDE PAROISSE) 15. Juli 1999 (1999-07-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 26 -Seite 3, Zeile 11 Seite 5, Zeile 15 -Seite 6, Zeile 15 Seite 9 -Seite 11; Ansprüche 4,5 ---	1,2,6, 8-11
X	WO 97 10042 A (BASF AG ;FETZER THOMAS (DE); WAGNER ECKHART (DE); ROETH EMIL (DE);) 20. März 1997 (1997-03-20) Seite 4, Zeile 7 -Seite 7, Zeile 11 Seite 8, Zeile 16 -Seite 9, Zeile 4 Seite 14, Zeile 9-14 ---	1-8 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist!
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. April 2001	02/05/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Maremonti, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 01/00157

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18. Februar 1986 (1986-02-18) Spalte 2, Zeile 5-12 Spalte 3, Zeile 31-48 Spalte 4, Zeile 23 -Spalte 6, Zeile 38 Ansprüche 1,7; Tabellen 1,3 ---	1,2,6, 10,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "HETEROGENEOUS CATALYTIC DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE" APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, AMSTERDAM, NL, Bd. 9, 1996, Seiten 25-64, XP000987028 in der Anmeldung erwähnt Seite 25 -Seite 27 Seite 38 -Seite 39 Seite 55 -Seite 58; Abbildung 14; Tabelle 3 ---	1-4,6,11
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 167, 1997, Seiten 256-265, XP000979359 ISSN: 0021-9517 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-4,6
A	EP 0 564 144 A (UOP INC) 6. Oktober 1993 (1993-10-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 53 -Spalte 4, Zeile 17 Spalte 4, Zeile 56 -Spalte 6, Zeile 2 Spalte 9, Zeile 23 -Spalte 10, Zeile 26; Anspruch 3; Abbildung 1 ----	1,2,8-10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 01/00157

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9934901 A	15-07-1999	FR	2773144 A	02-07-1999
		AU	1764299 A	26-07-1999
		BR	9814593 A	17-10-2000
		CN	1283132 T	07-02-2001
WO 9710042 A	20-03-1997	DE	19533715 A	13-03-1997
		CN	1200681 A	02-12-1998
		DE	59603806 D	05-01-2000
		EP	0859659 A	26-08-1998
		JP	11512021 T	19-10-1999
		PL	325600 A	03-08-1998
		US	6056928 A	02-05-2000
US 4571329 A	18-02-1986	KEINE		
EP 0564144 A	06-10-1993	US	5200162 A	06-04-1993
		CA	2092265 A	02-10-1993